

JP 04218683 A

TITLE: MULTICOLORED ORNAMENT AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: August 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAOI, KOICHI

ENOMOTO, MITSUGI

TAGAWA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CITIZEN WATCH CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03081365

APPL-DATE: March 22, 1991

INT-CL (IPC): C23C028/00, A44C027/00 , C23C014/04 , C23C014/06 , C23C016/04
, C23C016/26 , C23C030/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a multicolored ornament excellent in resistance to wear and corrosion with a simple technique by forming a carbon hard layer on the surface of the ornament base material, removing a part of the layer and then forming the layer of a metal plating, a coating, a cloisonne, etc., in the cavity.

CONSTITUTION: An intermediate layer 2 of Si, SiO₂, Ge, TiN, TiC, TiCN, WC, etc., is formed on the surface of a stainless steel member 1 as the ornament base material, and a carbon hard layer 3 is formed thereon by CVD, PVD method, etc. A part of the carbon layer 3 and intermediate layer 2 is removed by a laser beam 4, and the plating layer of groups IVa, Va and VIa metals, their nitride, carbide, carbonitride and carbonitroxide, metals such as Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Au and Ag and their alloy, a coating, cloisonne, etc., are formed in the cavity as the layer 5. A multicolored ornament is easily produced in this way without the need for a troublesome procedure such as masking.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1992-312637

DERWENT-WEEK: 199238

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multicoloured ornament for watch cases, bracelets, etc.
- prepd. by forming silicon (oxide), germanium, titanium
carbide, nitride or carbonitride or tungsten carbide on
surface, forming hard-carbon@ layer, laser processing and
multi-colouring

PATENT-ASSIGNEE: CITIZEN WATCH CO LTD[CITL]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0213711 (August 14, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04218683 A	August 10, 1992	N/A	005	C23C 028/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04218683A	N/A	1991JP-0081365	March 22, 1991

INT-CL (IPC): A44C027/00, C23C014/04 , C23C014/06 , C23C016/04 ,
C23C016/26 , C23C028/00 , C23C030/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04218683A

BASIC-ABSTRACT:

Multicoloured ornament is made by (i) forming Si, Si-oxide, Ge, Ti-nitride, Ti-carbide, Ti-carbonitride, or W-carbide on the surface of ornament, as an intermediate layer, (ii) forming a C-hard layer on the intermediate layer by CVD or PVD, (iii) removing part of the film by laser processing, and (iv) multicolouring the removed part by at least one of dry plating, wet plating, painting and enamelling.

USE - Used for watch cases, watch faces, glass frames, bracelets and pendants.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/8

DERWENT-CLASS: M13 P23

CPI-CODES: M13-E02; M13-F02; M14-A; M14-C;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-218683

(43) 公開日 平成4年(1992)8月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/00	E	7217-4K		
A 4 4 C 27/00		2119-3B		
C 2 3 C 14/04		8222-4K		
14/06		8222-4K		
16/04		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁) 最終頁に続く

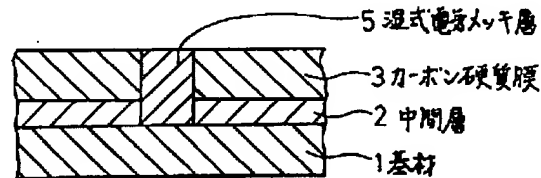
(21) 出願番号	特願平3-81365	(71) 出願人	000001960 シチズン時計株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月22日	(72) 発明者	直井 孝一 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-213711	(72) 発明者	榎本 貢 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内
(32) 優先日	平2(1990)8月14日	(72) 発明者	田川 宏 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社田無製造所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 多色化装飾品およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】装飾品表面が、CVD法またはPVD法により形成した黒色または茶かった色のカーボン硬質膜3と、このカーボン硬質膜の一部をレーザー加工により除去した部分に湿式電気メッキ層5等の乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により形成した膜とで2色調以上を有するものである。

【効果】耐摩耗性、耐食性に優れたカーボン硬質膜の黒色および茶かった色を基調とした多彩なパターンを有する装飾品が極めて容易に得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 装飾品表面が、CVD法またはPVD法により形成したカーボン硬質膜と、前記カーボン硬質膜の一部を除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により形成した膜とで少なくとも2色調を有することを特徴とする多色化粧飾品。

【請求項2】 カーボン硬質膜の一部を除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により形成した膜が、周期率表4a、5a、6a族の金属、窒化物、炭化物、炭窒化物、炭窒酸化物、および/または鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金の金属、合金および/または塗装、七宝のなかの少なくとも1つよりなることを特徴とする請求項1記載の多色化粧飾品。

【請求項3】 装飾品表面に中間層としてシリコン、酸化シリコン、ゲルマニウム、窒化チタン、炭化チタン、炭窒化チタン、炭化タングステン等を形成し、前記中間層上にCVD法またはPVD法によりカーボン硬質膜を形成した後、レーザー加工により前記膜の一部を除去し、該除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により多色化することを特徴とする多色化粧飾品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多色化粧飾品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、時計ケース、文字板、メガネフレーム、プレスレット、ペンダント等の装飾品には、基材に金、銀、白金などのメッキを施したものが多かったが、これらはモノトーンであるため、近年はさらに多色化したものが望まれてきており、これまでの多色化粧飾品の製造方法としては、次の三つの方法があげられる。

【0003】 ① 多色化のため、基材上に蒸着等により金属の一次メッキ膜を形成し、このメッキ膜上の所定の位置にマスキングを施して異種金属の二次メッキ膜を重ね、しかる後にマスクを取り除くという多色化方法。

【0004】 ② 特開昭63-93866号公報のように、基材上にあらかじめマスキング手法により金色膜を部分的に形成し、しかる後に黒色のカーボン硬質膜を形成する多色化方法。

【0005】 ③ 特開平1-75659号公報のように、イオンプレーティング手法により膜形成後、レーザー加工により膜の一部を除去し、基材素地とイオンプレーティング膜とで多色化した方法。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来の多色化粧飾品の製造方法の①および②については、マスキ

ングを施さなければならず、マスク塗布、マスク剥離、エッチング、洗浄等、工程が非常に複雑で工数がかかり、歩留りもよくない。また③については、マスキング手法を必要としないが、基材の色と膜の色とのツートンにかぎられ、デザイン上の制約があり、レーザー加工で除去した部分のやけが発生し外観を損ねるという問題があった。

【0007】 本発明の目的は、上記の問題点を解決し、マスキング手法を必要とせず、工数がかからず、歩留りの良い多色化粧飾品およびその製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、装飾品表面が、CVC法またはPVD法により形成したカーボン硬質膜と、前記カーボン硬質膜の一部を除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により形成した膜とで少なくとも2色調を有するものである。

【0009】 また、カーボン硬質膜の一部を除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により形成した膜が、周期率表4a、5a、6a族の金属、窒化物、炭化物、炭窒化物、炭窒酸化物、および/または鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金の金属、合金および/または塗装、七宝のなかの少なくとも1つよりなることが好ましい。

【0010】 そして、前記多色化粧飾品の製造方法としては、装飾品表面に中間層としてシリコン、酸化シリコン、ゲルマニウム、窒化チタン、炭化チタン、炭窒化チタン、炭化タングステン等を形成し、前記中間層上にCVD法またはPVD法によりカーボン硬質膜を形成した後、レーザー加工により前記膜の一部を除去し、該除去した部分に乾式メッキ、湿式メッキ、塗装、七宝のなかの少なくとも1つの手法により多色化して行われる。

【0011】

【実施例】 以下本発明の実施例を図面に基いて詳述する。図1から図2は第1実施例で製造工程を示す多色化粧飾品の要部断面図、図3は実施例1を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図、図4は第2実施例を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図、図5は第3実施例を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図、図6は第4実施例を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図である。図7は第5実施例を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図である。図8は第6実施例を示す完成した多色化粧飾品の要部断面図である。

【0012】 実施例1 時計ケースの裏蓋として加工した、ステンレス製の基材1を洗浄後、真空槽内にセットし、まず反応性イオンプレーティング法により炭化チタンの中間層2を形成する。この場合、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下の真空度に排気し、基材1表面を十分に清

浄するために約4SCCM (standard cc/minute) のガス流量でアルゴンガスを導入し、アルゴンプラズマをカソード電位に保たれた基材1に照射し、イオンボンバードを行う。

【0013】その後、20～50SCCMの流量のエチレンガスを導入し、アノード電流20A、フィラメント電流10A、カソード電流-200V、真空度 $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ Torrの条件において、電子ビームで金属チタンを蒸発させ、膜厚約0.5～1 μ mの炭化チタンである中間層2を形成する。次に同装置において炭化チタンの中間層2を形成後、真空槽内に炭化水素ガスであるメタンガスをガス流量30SCCMで導入し、真空度0.1Torrに保持する。さらに高周波電源でマッチングボックスを介して13.56MHzの高周波を印加しプラズマを発生させ、基材1の中間層2上に膜厚2 μ mのカーボン硬質膜3を形成させる(図1)。

【0014】その後、真空槽からカーボン硬質膜3を形成した基材1を取り出し、ネオジウム-アルミニウム-ガーネット結晶を用いたYAGレーザーにより約1Wのレーザービーム4で基材1の表面のカーボン硬質膜3と中間層2の膜の一部を一定のパターンに従って除去し、基材1の素地または中間層2を部分的に露出させる(図2)。さらに湿式電気メッキ法で金メッキ処理をするとレーザーで露出した部分のみに金の湿式電気メッキ層5が形成され、カーボン硬質膜3の黒色と湿式電気メッキ層5の金色との美しい多色化装飾品が得られた(図3)。

【0015】金の湿式電気メッキ層に代えて同様に、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金の金属、合金の湿式電気メッキ層5でもよく、カーボン硬質膜3とこれらの湿式電気メッキ層5とのいろいろな色の組み合わせのパリエーションに富んだ多色化装飾品も得られる。

【0016】この製造方法は、カーボン硬質膜3が絶縁性膜であるという性質をうまく利用し、レーザーにより部分的に基材1の導電性部分を露出させ、湿式電気メッキによりその露出部分のみにメッキができることを利用したものである。また、カーボン硬質膜3は高硬度であり、かつ耐食性が良くほとんどの薬品に腐食されることはないが、約500℃以上になると簡単に昇華するので、レーザービーム4の熱によってエッチングが容易にでき、特にレーザーのパワーが少なくても済むので経済的であるとともにレーザーによるやけもなくなる。カーボン硬質膜3の色調については通常黒色であるが、例えば膜厚を薄くするなどの特定条件にコントロールすることによって黒色以外にも茶っ色を呈する場合もある。

【0017】実施例2 実施例1と同様な手段を用い、すなわち、中間層2、カーボン硬質膜3を形成しレーザー加工で膜の一部を除去後、無電解ニッケル-リンメッキを施し湿式無電解メッキ層6を形成したところ、図4

に示すように美しい黒色と白色の多色化装飾品が得られた。湿式無電解メッキ層6についてもカーボン硬質膜3上にはメッキがつかないので簡単に多色化することができる。また、ニッケル-リン以外のニッケル、金、銀、銅等の無電解メッキでも可能である。

【0018】実施例3 時計ケースとして加工し、あらかじめニッケル-パラジウム等の下地メッキ層を施した、黄銅製の基材1に、スパッタリング法によるシリコンの中間層2と実施例1と同様な手段を用いて、カーボン硬質膜3を形成し、レーザー加工により膜の一部を除去する。その後、イオンプレーティング装置の真空槽内にセットし、アルゴンプラズマによりイオンボンバードを行った後、反応ガスとして窒素ガスを導入し、適当な加速電圧で電子ビームを金属チタンの蒸発源に照射してチタンを気化させ、イオン化手段によりチタン蒸気と窒素ガスをイオン化し反応させ、窒化チタン層8とし、さらに金合金の蒸発源に電子ビームを照射して金合金層9を形成させる。真空槽から取り出した基材1は図5に示すようにレーザー加工で除去した部分のみに窒化チタン層8と金合金層9との乾式メッキ層7が形成され、美しい多色化装飾品が得られた。

【0019】これは、カーボン硬質膜3が化学的に非常に安定であるため、ある特定の物質以外はカーボン硬質膜3上での成膜はできないということを応用したものである。したがって本実施例においてレーザー加工で露出した部分は非常に密着性は良いが、カーボン硬質膜3上に仮に膜が形成されたとしても密着力がなく膜が堆積しているだけであるので、かるくこすることによって簡単に膜を除去することができる。

【0020】尚、窒化チタン層8に代えて同様に、周期率表4a、5a、6a族の金属、窒化物、炭化物、炭窒化物、炭窒酸化物でもよく、また、金合金層9に代えて鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金の金属、合金の湿式メッキまたは乾式メッキでもよく、カーボン硬質膜3とこれらのいろいろな組み合わせのパリエーションに富んだ多色化装飾品も得られる。

【0021】実施例4 図6に示すように、同様にレーザー加工後、表面全体に塗料をガンによりスプレーする。その後かるく塗料をふきとり焼き付けることにより、カーボン硬質膜3の黒色と塗料10の色調との美しい多色化装飾品が得られた。塗料についてもカーボン硬質膜3が撥水性に優れているのでカーボン硬質膜3上の塗料が簡単にふきとることができ、マスキング手法なしで多色化することができる。

【0022】実施例5 図7に示すように、レーザー加工部に、フリットガラスと着色剤とからなる釉薬を塗り、炉で焼成することにより、カーボン硬質膜3と七宝11との美しい多色化装飾品が得られる。この場合も、七宝11がはみだすことなく、作業性が従来より非常に

良いものとなる。

【0023】実施例6 実施例をさらに展開させて、レーザー加工後、チタン層12と白金層13の乾式メッキ層を形成し、その上に従来のマスキングを行い、他の部分をレーザー加工する。さらに、湿式電気メッキによる金層14を形成させ、マスク剥離することにより、黒、金、白の三色の美しい多色化装飾品が得られる。この場合もマスキングの精度はまったく必要がなく、作業性、コスト面でも非常に優れている。

【0024】尚、上記各実施例では、カーボン硬質膜3の形成方法としてプラズマCVD法で行ったが、これに代えて他のCVD法やスパッタリング法等のPVD法でも同様に形成できる。中間層2としては炭化チタンおよびシリコンの例を示したが、他に酸化シリコン、ゲルマニウム、窒化チタン、炭窒化チタン、炭化タングステン等でもよく、形成手段としても他にCVD法、アーク蒸着法等のPVD法でもよく反応性イオンプレーティング法およびスパッタリング法に限るものではない。中間層2を形成する理由としてあくまでもカーボン硬質膜3の密着向上のため形成するのであって密着が良ければ中間層2はなくてもよい。

【0025】また、レーザー加工後の多色化方法として、乾式メッキ、湿式電気メッキ、湿式無電解メッキ、塗装、七宝の他にも、樹脂等の接着による加飾法など種々応用できる。さらに、これらの方法の組み合わせと簡単なマスキングによって3色以上の多色化装飾品が容易に得られ、この場合も従来のむずかしいマスクパターン技術が不要であることはいうまでもない。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、耐摩耗性、耐食性に優れたカーボン硬質膜の黒色および茶かっ色を基調とした多彩なパターンを有する装飾品が極めて容易に得られる。特に、その製造に関して、マスキング工程などの複雑な工程がなくなり、工数が大幅に削減され、歩留りが

向上するなど、コスト面にも大きな効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で製造工程を示す多色化装飾品の要部断面図である。

【図2】本発明の実施例1で製造工程を示す多色化装飾品の要部断面図である。

【図3】本発明の実施例1を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

【図4】本発明の実施例2を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

【図5】本発明の実施例3を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

【図6】本発明の実施例4を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

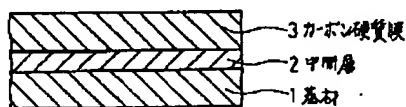
【図7】本発明の実施例5を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

【図8】本発明の実施例6を示す完成した多色化装飾品の要部断面図である。

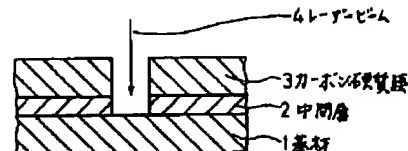
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 中間層
- 3 カーボン硬質膜
- 4 レーザービーム
- 5 湿式電気メッキ層
- 6 湿式無電解メッキ層
- 7 乾式メッキ層
- 8 窒化チタン層
- 9 金合金層
- 10 塗装膜
- 11 七宝
- 12 チタン層
- 13 白金層
- 14 金層

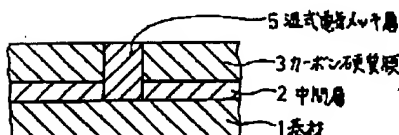
【図1】



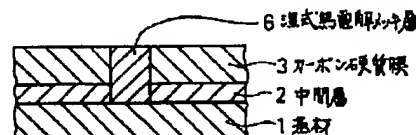
【図2】



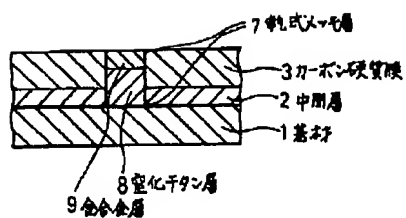
【図3】



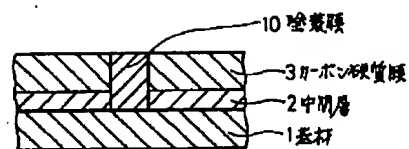
【図4】



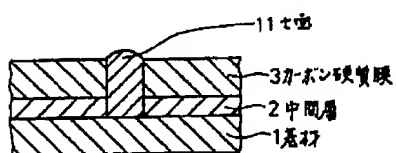
【図5】



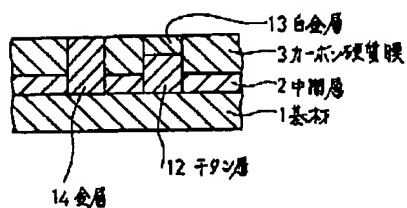
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 2 3 C 16/26

30/00

識別記号

庁内整理番号

7325-4K

E 7217-4K

F I

技術表示箇所